

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 17 169 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 23 F 17/00
B 23 P 15/26

②1 Aktenzeichen: 196 17 169.5
②2 Anmeldetag: 29. 4. 96
②3 Offenlegungstag: 6. 11. 97

DE 196 17 169 A 1

⑦1 Anmelder:
Valeo Klimatechnik GmbH & Co. KG, 68766
Hockenheim, DE

⑦4 Vertreter:
Dr. E. Jung, Dr. J. Schirdewahn, Dipl.-Ing. C.
Gernhardt, 80803 München

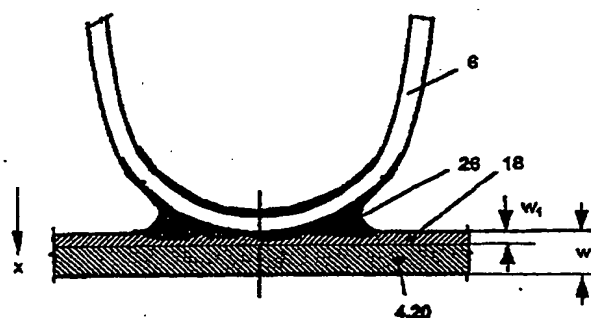
⑦2 Erfinder:
Haussmann, Roland, Dipl.-Ing., 69168 Wiesloch, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 41 20 748 A1
DE 40 33 944 A1
DE 32 06 298 A1
GB 9 35 262
EP 01 25 352 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Flachrohrwärmetauscher und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Flachrohrwärmetauschern für Kraftfahrzeuge, bei dem der Flachrohrwärmetauscher zwischen Sammlern, bei denen mindestens der jeweilige Rohrboden aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, parallel zueinander angeordnete extrudierte Flachrohre (4) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung aufweist, zwischen denen Zickzacklamellen (6) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung eingeschachtelt sind, durch Aufbringen einer Zinkbeschichtung auf den extrudierten Flachrohren (4) und anschließendes Verlöten der mit der Zinkbeschichtung versehenen Flachrohre (4) mit den Zickzacklamellen (6) und den Sammlern in einem Hartlötvorgang, bei dem die Zinkbeschichtung aufgeschmolzen und unter Eindiffusion in die Oberfläche der Flachrohre (4) zu einer Opferanode (18) gewandelt wird. Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die extrudierten Flachrohre (4) in einem Zinkbad mit der Zinkbeschichtung versehen werden. Bei dem Flachrohrwärmetauscher, auf den sich die Erfindung auch bezieht, beträgt der Zinkgehalt der Opferanode (18) 1 bis 3 g m⁻².



DE 196 17 169 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 045/242

12/23

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Flachrohrwärmetauschern, insbesondere Verflüssigern oder Verdampfern, für Kraftfahrzeuge mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1. Die Erfindung bezieht sich ferner auf einen Flachrohrwärmetauscher gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 18, der mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 herstellbar ist.

Die Erfindung befaßt sich speziell mit der Problematik von Flachrohrwärmetauschern, deren Flachrohre in einem Extrusionsverfahren hergestellt werden. Bei einer derartigen Herstellungsweise kommen Plattierungsverfahren, wie sie etwa bei der Herstellung von Flachrohren durch Biegen aus Blech zum Schutz der Oberfläche des Flachrohres aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung gegen Korrosion verwendet werden, nicht in Frage.

Nun hat die Praxis gezeigt, daß gerade die Materialien, die für das Strangpressen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen in Frage kommen, besonders anfällig gegen Lochfraß sind. Die Lochfraßproblematik ist zum Beispiel in der DE-A1 32 06 298 erörtert.

Zur Vermeidung von Lochfraß sieht die DE-A1 32 06 298 vor, daß man die extrudierten Flachrohre aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung ohne eine eigene Korrosionsschutzschicht beläßt und einen indirekten Korrosionsschutz dadurch erhält, daß die zwischen den einzelnen Flachrohren angeordneten Zickzacklamellen aus einer zinkhaltigen Aluminiumlegierung gebildet werden, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe negativer ist und so eine Opferanodenfunktion übernehmen kann. Diese Lösung ist jedoch insbesondere dort fragwürdig, wo die Lamellendichte in Angrenzung an die Flachrohre klein ist oder überhaupt keine Lamellen an die Flachrohre angrenzen, wie insbesondere im Anschlußbereich an Sammler.

In der Praxis hat man zwar auch schon bisher Zickzacklamellen mit Zinkzusatz versehen, sei es im Grundmaterial der Lamelle oder in einer Hartlotbeschichtung desselben oder in beiden Schichten, was der gegenwärtigen Praxis der Anmelderin entspricht. Zusätzlich wird in der Praxis jedoch auch das extrudierte Flachrohr seinerseits durch eine Außenbeschichtung geschützt. Speziell wird diese Außenbeschichtung des extrudierten Flachrohres in der Praxis selbst als Opferanode gestaltet, eine Funktion, welche wie erwähnt die DE-A1 32 06 298 der Lamellenverrippung zuweist.

Es ist dabei bekannt und üblich, die Opferanode dadurch zu gewinnen, daß auf der Außenfläche des extrudierten Flachrohres noch im heißen Zustand nach der Extrusion Zink flächig verteilt wird, welches dann vor dem Hartlötvorgang für die Befestigung von Flachrohren, Zickzacklamellen und Sammlern aneinander im heißen Zustand in die Oberflächenzone des Flachrohres bis in eine Tiefe von etwa 150 Mikrometer eindiffundiert, um dann später als Opferanode zu wirken. Das Flachrohr selbst hat vorzugsweise eine Wandstärke von 0,3 bis 0,4 mm.

Zum Aufbringen des Zinks auf der Oberfläche des extrudierten Flachrohres ist es gängige Praxis, Zink im Lichtbogen zu verflüssigen und mittels über den Umfang des Flachrohres verteilter Luftdüsen auf den Umfang des Flachrohres aus dem Lichtbogen heraus aufzusprühen. Die Art der Aufsprühung entspricht dabei etwa der Aufsprühung mittels einer Farbpistole, jedoch mit einigen das Ergebnis beeinträchtigenden Nebenbe-

dingungen. So werden zunächst nur etwa 20% der aus dem Lichtbogen abgeblasenen Zinkmenge auf der Oberfläche des Flachrohres aufgebracht, während die übrigen ca. 80% danebengehen und als sogenannter Overspray verlorengehen. Weiterhin ist die Menge des aufzubringenden Zinks auch dadurch beschränkt, daß man schon aus Gründen des Auftragsgewichts und der gewünschten Reduzierung der elektrochemischen Spannung nur eine relativ kleine Menge Zink auf der Oberfläche des Flachrohres ablagern möchte.

Schließlich hat flüssiges Zink nicht die gleichen Verlaufeigenschaften wie Farbe eines Farbsprühverfahrens. Daraus folgt, daß selbst bei ganz modernen feinen Zinksprühpulvern das flüssige Zink nur in einem unregelmäßigen Muster meist distanzierter Tröpfchen aufgebracht wird, wobei bei der Aufbringung selbst ein Tröpfchenabstand von 2 mm nicht unrealistisch ist und Tröpfchenabstände von etwa 1 mm sehr häufig vorkommen. Wenn dann während des Hartlotverfahrens das Zink in die Oberfläche des Flachrohres eindiffundiert wird, kommt es nicht zu einer vollständigen Homogenisierung der Verteilung des eindiffundierten Zinks längs der Oberfläche des Flachrohres, sondern es erfolgt ein ständiger Wechsel des elektrochemischen Potentials längs des Flachrohres, eine eigene Korrosionsquelle. Dabei ist das elektrochemische Potential dort, wo ursprünglich Zinktröpfchen gelegen waren, niedriger und in den Zwischenräumen höher.

Diese Inhomogenität der Ausbildung der Opferanode längs der Fläche des Flachrohres ist nicht nur eine eigene Quelle für Lochfraß im Flachrohr, sondern kann auch nach dem Verlöten mit Lamellenverrippung zu einer korrosiven Untertunnelung der Verlötungsstellen führen, mit der Folge, daß die mechanische Lötbindung der Verrippung an die Flachrohre in zunächst unter Umständen sogar unsichtbarer Weise mit der Zeit immer mehr abnimmt. Die Untertunnelung erfolgt insbesondere dort, wo maximale Zinkkonzentrationen in der Opferanode verblieben sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein für Massenfertigung geeignetes alternatives Herstellungsverfahren von Flachrohrwärmetauschern zu gewinnen, bei dem unter geringerem Materialverbrauch an Zink eine wesentliche Verbesserung der Opferanodenwirkung an der Oberfläche der Flachrohre erzielt wird.

Diese Aufgabe wird bei einem Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 durch die Verfahrensschritte des Kennzeichens von Anspruch 1 gelöst. Die Erfindung betrifft dabei auch den entsprechend mit diesem Verfahren optimierbaren Flachrohrwärmetauscher gemäß Anspruch 18.

Die Erfindung macht dabei eine Anleihe an Techniken, die aus der Vorbehandlung von Metallen für eine galvanische Zinkbeschichtung an sich bekannt sind, aber bei der Herstellung von Flachrohrwärmetauschern bisher keinen Eingang gefunden haben, obwohl der technische Fortschritt eklatant ist. Anders als bei der Galvanisierungstechnik kann dabei insbesondere auf eine Vorbehandlung durch alkalisches Entfetten, Nachspülen, saures Beizen in Salpetersäure sowie Nachspülen und dergleichen verzichtet werden, da das Flachrohr nach der Extrusion eine bereitsbehandlungsfertige Oberfläche besitzt (vgl. Anspruch 2). Insbesondere wird bei der Erfindung anders als bei der Galvanisierungstechnik das vor dem eigentlichen Galvanisieren nach einer Vorbehandlung der genannten Art für eine Haftungsverbesserung vorgenommene Beizen in einem Zinkbad bei der

erfindungsgemäßen Ausbildung einer Opferanode, deren Zinkmengen weitaus geringer als bei galvanischen Zinkbeschichtungen sind, als unmittelbarer die Opferanode vorbereitender und während des Verlötns zu Ende ausbildender Arbeitsschritt vorgesehen.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist es zum anderen nicht mehr erforderlich, das Zink gleich nach dem Extrudieren des Flachrohres in noch heißem Zustand aufzubringen; vielmehr ist das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren optimal bei Zimmertemperatur in einem vom Extrudieren unabhängigen, im Bedarfsfall aber nachgeschalteten, Arbeitsgang durchführbar. Nach der Behandlung im Zinkatbad wird zweckmäßig wie bei dem an sich bekannten Vorbeizen einer Galvanisierung nachgespült. Dann kann gleich statt der Galvanisierung die Ausbildung der Opferanode während des Hartverzinkens des ganzen Flachrohrwärmetauschers erfolgen.

Weiterhin kommt es nicht mehr zu einem unnützen zusätzlichen Materialverbrauch an Zink, wie bei dem Overspray des bekannten Aufsprühverfahrens.

Vor allem aber erhält man eine optimale Homogenität der Opferanode längs der Fläche des Flachrohres, wobei gemäß Anspruch 19 weitaus geringere Schwankungsbreiten der Zinkkonzentration längs der Fläche erreicht werden können. Der auf den Flachrohrwärmetauscher gerichtete Anspruch 18 beschreibt dabei primär einen derartigen Flachrohrwärmetauscher mit nur sehr geringer Zinkkonzentration pro Flächeneinheit, der durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren gewinnbar ist. Bei dem bekannten Aufstäubverfahren kann man zwar auch Zinkkonzentrationen innerhalb des nach der Erfindung beanspruchten Schwankungsbereichs erzielen, es ist jedoch nicht möglich, die Schwankungsbreite auf diesen Bereich zu beschränken, sondern bei den bekannten Verfahren reicht die Schwankungsbreite bis zu weitaus höheren Zinkkonzentrationen pro Flächeneinheit. Damit ist durch das erfindungsgemäße Verfahren die mittlere Zinkkonzentration pro Flächeneinheit weitaus kleiner als bei dem bekannten Aufsprühverfahren.

Bei dem bekannten Aufsprühverfahren besteht eine weitere Schwierigkeit darin, daß es immer wieder zu Verwirbelungen im Zinksprühstrahl kommt, die ebenfalls zu einer ungleichmäßigen Zinkauftragung führen. Das erfindungsgemäße Verfahren führt demgegenüber zu einer gleichmäßigen Benetzung der Oberfläche der Flachrohre. Durch die Verweilzeit im Zinkatbad kann man darüberhinaus stets eine optimal gleichmäßige Belagungsdicke mit Zink sicherstellen, selbst wenn die Konzentrationen des Zinks im Bad sich mit der Zeit ändern.

Die Eindiffusion des Zinks nach dem Aufbringen auf dem Flachrohr während des Verlötnvorganges ist dann im Rahmen der Erfindung wieder konventionell gleichartig wie bei aufgesprühtem Zink.

Die Ansprüche 3 bis 14 betreffen vorteilhafte Einzelheiten der Auswahl und Nutzung des Zinkatbades.

Anspruch 16 zeigt, daß die Erfindung selbst bei Verwendung konventioneller Aluminiumlegierungen unschwer anwendbar ist. Bevorzugt wird die Verwendung einer Aluminiumlegierung nach Anspruch 17, nämlich einer sogenannten Longlife-Aluminiumlegierung. Dieses Longlife-Material wirkt nicht nur für sich dahingehend, daß das Grundmaterial des Flachrohres selbst resistenter wird, sondern wirkt vor allem mit der in der Außenzone des Flachrohres ausgebildeten Opferanode so zusammen, daß das Grundmaterial edler wird und

man daher im Rahmen der erfindungsgemäßen Zielsetzung mit einer noch geringeren Zinkmenge beim Aufbau der Opferanode auskommen kann. Für die Wirkung als Opferanode braucht man erfahrungsgemäß Elektro-
5 potentiale, die um mindestens 50 mV niedriger sind als das zu schützende Grundmaterial.

Anspruch 20 konkretisiert den erfindungsgemäßen Flachrohrwärmetauscher auf ein Basismaterial des Longlife-Typus, der schon im Anspruch 17 angesprochen ist.

Das Problem des Lochfraßes ist speziell ein Problem der fluidleitenden Elemente des Flachrohrwärmetauschers, also insbesondere der Flachrohre, aber auch der Sammler und derer Anschlußbereiche, während ein gewisser Lochfraß bei den Zickzacklamellen sogar hinnehmbar sein kann. Trotzdem ist es schon bei den bekannten Sprühverfahren üblich, wie erwähnt auch das Basismaterial der Zickzacklamellen und/oder des verwendeten Hartlots, meist AlSi7, mit einem Zinkzusatz zu versehen, um zu verhindern, daß die Zickzacklamelle elektrochemisch wesentlich edler als die Opferanode auf dem Flachrohr ist. Anspruch 21 gibt insoweit eine Optimierung im Rahmen der Erfindung an. Eine derartige Optimierung mit sehr geringer Schwankungsbreite war, wie oben erörtert, bei den bisherigen Aufsprühverfahren selbst bei deren maximaler Verfeinerung nicht möglich.

Bei der Zinkbeschichtung im Zinkatbad im Rahmen der Erfindung kann man das Verfahren relativ unabhängig von der speziellen Zusammensetzung des Zinkatbades durchführen. Es reicht, das Flachrohr so lange im Zinkatbad zu belassen, bis die Zinkabscheidung auf der Oberfläche des Flachrohres ganz oder weitgehend gesättigt ist.

Ein mögliches Ausführungsbeispiel wird im folgenden beschrieben:

Das extrudierte Flachrohr wird auf etwa Zimmertemperatur abgekühlt und in diesem Zustand ohne Zwischenbehandlung der Oberfläche im Wege einer kontinuierlichen Fertigung in das Zinkatbad eingebracht. In diesem wird es 30 bis 90 Sekunden belassen. Nach einer Nachspülung üblicher Art wird dann das Flachrohr in den Lötöfen eingebracht, in welchem in einem Temperaturbereich von 400 bis 575°C zunächst das Eindiffundieren des Zinks in das Grundmaterial des Flachrohres zur Ausbildung der Opferanode und bei weiterer Erhitzung auf einen Temperaturbereich von 575 bis 605°C das Hartlöten mittels des Hartlotes AlSi7 erfolgt.

Es wird ein Zinkatbad mit folgenden Daten verwendet:

pH-Wert: 12

Zinkgehalt: 1,1 Gew%, teils als Zinkat, teils in komplexierter Form;

Komplexbildner: Cyanid und Weinsäure;

Cyanidgehalt: 0,09 Gew%;

Alkalimetall: 10,2 Gew% Natrium.

Ein derartiges Zinkatbad kann aus der Zinkatbeize angesetzt werden, die von der Firma Dr. M. Kampschulte GmbH & Co KG i.G., Nürnberger Str. 16-18, D-40599 Düsseldorf, unter der Bezeichnung Dekacid Alu EN mit der Artikel-Nr. 6 12 409 10 vertrieben wird.

Die Erfindung wird im folgenden noch mehr im einzelnen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Draufsicht auf einen Flachrohrwärmetauscher nach dem Oberbegriff des Hauptanspruches;

Fig. 2 einen Schnitt durch ein extrudiertes Flachrohr des Flachrohrwärmetauschers;

Fig. 3 in vergrößertem Maßstab eine Prinzipansicht aus dem Verbindungsbereich eines Flachrohres mit einer Zickzacklamelle;

Fig. 4 einen typischen Konzentrationsverlauf des Zinks in der Oberfläche eines Flachrohres zur Ausbildung einer Opferanode auf Basis einer Zink-Aluminiumlegierung;

Fig. 5 eine einfachlogarithmische graphische Darstellung des elektrochemischen Spannungspotentials von einer Aluminiumlegierung AA 3102 in Abhängigkeit vom Zinkgehalt;

Fig. 6 eine schematische Darstellung des Zink-Beschichtungsprozesses;

Fig. 7 eine graphische Darstellung der Zinkschichtdicke d in Abhängigkeit der Verweilzeit t und Zinkkonzentration z .

Außerdem wird die Erfindung unter Angabe geeigneter Rezepturen und Herstellungsschritte im Rahmen von Ausführungsbeispielen beschrieben.

Fig. 1 zeigt die Draufsicht auf einen Flachrohrwärmetauscher in Richtung der anströmenden Umgebungsluft. Flachrohrwärmetauscher in der dargestellten Bauart werden üblicherweise als Verflüssiger oder Verdampfer in Kraftfahrzeugklimaanlagen eingesetzt. Dabei ist die Bautiefe der Flachrohrwärmetauscher in Richtung der durchströmenden Umgebungsluft bei Verflüssigern im Bereich von 10 bis 30 mm, während bei Verdampfern regelmäßig eine größere Bautiefe von mindestens 30 bis 100 mm aufgrund von Einbauverhältnissen im Fahrzeug gewählt wird.

Dadurch bedingt ändert sich auch die Konstruktion der Sammelrohre 2, die im Rohrboden Schlitz aufweisen, in die Flachrohre 4 eingesteckt und mit dem Sammelrohr verlötet sind. Für die erfindungsgemäßen Belange spielen jedoch die Konstruktionsunterschiede in den Sammelrohren keine Rolle, so daß im weiteren nur noch die Ausführung eines Flachrohrverflüssigers gemäß Fig. 1 im Detail beschrieben wird. Bei dem Verflüssiger in Fig. 1 handelt es sich um einen sogenannten "Parallel-Flow-Verflüssiger", bei dem das gasförmige Kältemittel durch den Kältemittelintritt 8 in das eintrittsseitige Sammelrohr 10 gelangt und im Sammelrohr 10 auf eine Vielzahl von parallelen Flachrohren 4 verteilt wird, die in Schlitz im Rohrboden des Sammelrohrs 10 kältemitteldicht verlötet sind.

Im weiteren Verlauf strömt das gasförmige Kältemittel durch die Flachrohre 4 und kondensiert durch Wärmeabgabe an die Flachrohre 4 und tritt in größtenteils verflüssigter Form in den gemeinsamen Austrittssammler 12, in dem es zu einem gemeinsamen Kältemittelaustritt 14 geführt wird, durch den das Kältemittel wieder in verflüssigter Form aus dem Wärmetauscher austritt.

Zur Verbesserung der Wärmeabgabe an die Umgebungsluft sind zwischen den Flachrohren 4 Zickzacklamellen 6 eingeschachtelt und in einem gemeinsamen Lötvorgang zusammen mit der Verlötung der Flachrohre 4 in den Rohrböden der Sammelrohre 2 bzw. 10 und 12 mit den Flachrohren verlötet.

Das zur Verlötung der Zickzacklamellen 6 und der Flachrohre 4 erforderliche Hartlot wird beim Herstellungsvorgang des Lamellenmaterials als Bandblech bereits beidseitig auf das Grundmaterial der Lamelle aufgewalzt. Üblicherweise wird als Hartlot eine Aluminium-Siliziumlegierung mit 7% Silizium eingesetzt. Als Grundmaterial wird eine Aluminiumlegierung wie z. B. AA 3003 verwendet; es können jedoch auch andere Aluminiumlegierungen eingesetzt werden, die für Hartlöten geeignet sind.

Alle Lötverbindungen des Verflüssigers werden in einem Schutzgasofen mit Stickstoff als Schutzgas unter der Verwendung eines antikorrosiven fluoridischen Flußmittels wie z. B. $KAlF_4$ verlötet.

Chloridische Flußmittel, die in der Vergangenheit eingesetzt wurden, werden hier weniger in Betracht gezogen, da das Flußmittel nach dem Lötvorgang in aufwendiger Weise wieder vom Verflüssiger durch Spülen entfernt werden muß.

Das beim erfindungsgemäßen Wärmetauscher eingesetzte antikorrosive Flußmittel auf fluoridischer Basis bildet nach dem Lötvorgang auf dem Verflüssiger eine fest haftende kristalline Schicht mit einer Dicke von wenigen Mikrometern und muß nach dem Lötvorgang nicht mehr entfernt werden.

Bedingt durch die genannten Flußmittelrückstände auf der Verflüssigeroberfläche wird jedoch eine spätere Oberflächenbeschichtung z. B. mittels Chromatieren und anschließendem Lackieren erschwert, da die Flußmittelschicht beim Aufbringen der Konversionsschicht zunächst entfernt werden muß. Aus diesem Grund ist man größtenteils dazu übergegangen, die äußere Flachrohroberfläche mit einer Opferanodenschicht 18 zu versehen, die elektrochemisch unedler als das Grundmaterial ist und somit wirksam das Grundmaterial des Flachrohres vor Lochfraßkorrosion schützt. Gem. Fig. 5 kann das elektrochemische Potential einer Aluminiumlegierung wie z. B. AA 3102 durch Zusatz von Zink reduziert werden. So ist das elektrochemische Potential der zinkfreien Legierung AA 3102 -730 mV und wird durch Zugabe von beispielsweise 0,7 Gew% Zink auf -760 mV, d. h. um 30 mV reduziert.

Bei weiterer Zinkzugabe fällt das elektrochemische Potential bis auf Werte von ca. -1000 mV bei 10% Zink und steigt bei weiterer Zinkzugabe wieder geringfügig an.

Um eine elektrochemische Schutzwirkung der Opferanodenschicht zu erreichen, muß das Potential der Opferanodenschicht um mindestens 30 bis 50 mV unedler, d. h. elektronegativer, als das elektrochemische Potential des zu schützenden Grundwerkstoffes sein. Aus diesem Grund muß für die elektrochemische Schutzwirkung der Opferanodenschicht ein Mindestzinkgehalt von 0,7 Gew% vorliegen.

Bei höheren Zinkgehalten wird die Fernwirkung der Opferanode zwar verbessert, auf der anderen Seite erhöht sich jedoch die elektrochemische Korrosionsgeschwindigkeit durch die größere anliegende Spannungsdifferenz, was in der Praxis zu einem sehr schnellen Aufbrauchen der Opferanode auf der Flachrohroberfläche führt. Da ein spürbarer Effekt in der Korrosionsgeschwindigkeit erst bei Potentialdifferenzen von mehr als 100 mV eintritt, kann die Zinkkonzentration auf der Oberfläche des Flachrohres auch obere Grenzwerte von ca. 1,5% ohne negative Folgen annehmen.

Die Messungen für das elektrochemische Potential in Fig. 5 werden nach ASTM G 69 durchgeführt.

Trotz einer zulässigen Schwankung im Oberflächenzinkgehalt von 0,7 bis 1,5 Gew% gibt es bei der großserienmäßigen Herstellung der extrudierten Flachrohre erhebliche Fertigungsschwierigkeiten.

Aufgrund des hohen Berstdrucks werden für Flachrohrverflüssiger extrudierte Mehrkammerrohre gem. Fig. 2 mit einer Vielzahl von Zwischenstegen 5 benötigt. Um optimale Verflüssigerleistungen bei minimalem Gewichtseinsatz zu erreichen, sind weiterhin die Abmessungen des Strangpressprofils extrem schwierig für den Extrusionsherstellungsvorgang, so daß nur gut strang-

pressbare Materialien in Frage kommen, die alle relativ geringe Korrosionsbeständigkeit insbesondere gegen Lochfraß besitzen.

Die handelsüblichen Maße für die Flachrohrabmessungen gem. Fig. 2 betragen in der Dicke d 1,5 bis 3 mm, in der Länge l 13 bis 30 mm und in der Wandstärke w 0,25 bis 0,5 mm.

Die Zickzacklamellen 6 werden auf den Flachseiten 16 des Flachrohres 4 mittels Hartlötung wärmeleitend befestigt. Fig. 3 zeigt im vergrößerten Maßstab einen Teilschnitt aus dem Verbindungsbereich der Flachrohr-
außenwand mit der Zickzacklamelle nach dem Löt-
vorgang. In diesem Zustand ist die vor dem Löten für die
Bildung der späteren Opferanodenschicht auf dem
Flachrohr aufgebraute Zinkschicht, die vor dem Löten
lediglich an der Oberfläche des Flachrohres eine
Schichtdicke von ca. 0,5 bis 1 mm einnimmt, in das Alu-
miniumgrundmaterial eindiffundiert. Die dadurch ent-
stehende Opferanodenschicht 18 erreicht bei den vorge-
gebenen Lötzeiten und Löttemperaturen eine Schicht-
dicke von ca. 70 bis 150 nm. Fig. 4 zeigt den Bereich des
Zinkgehaltes z , der mit zunehmendem Abstand x von
der Rohroberfläche her stetig abnimmt und in einer
Tiefe von ca. 150 nm auf null zurückgeht.

Der schraffiert gezeichnete Bereich 22 für den Zink-
gehalt ergibt sich dabei durch Streuungen der auf die
Flachrohroberfläche aufgetragenen Zinkmenge und
gibt gleichzeitig den Grenzbereich für den Oberflächen-
zinkgehalt von ca. 0,7 — 1,5 Gew% Zink an, der für eine
optimale Wirkung der Opferanode 18 erforderlich ist.

Die Verlotung der Zickzacklamelle 6 mit der Wand
des Flachrohres 4 erfolgt durch ein Hartlot 24, das in
Fig. 3 schraffiert eingezeichnet ist. Das Hartlot ist vor
dem Lötvorgang als Lotplattierung beidseitig auf dem
Lamellenband der Zickzacklamelle 6 mit einer Schicht-
stärke von ca. 10% aufgewalzt und fließt beim Löt-
vorgang durch Schwerkraft und kapillare Kräfte in die Löt-
kehle 26, die sich zwischen der Zickzacklamelle 6 und
der Wand des Flachrohres 4 ausbildet. Da die Zink-
schicht schon vor der Endmontage der Flachrohre mit
den Zickzacklamellen auf das Flachrohr aufgebracht ist,
erfolgt die Verlotung der Zickzacklamelle 6 mit der
Wand des Flachrohres 4 auf der Zinkschicht, die noch
vor dem Verlaufen des Hartlotes teilweise in das Alumi-
niumgrundmaterial eindiffundiert, so daß die Opferano-
de 18 auch unter der Lötkehle 26 vorhanden ist. Wird
nun die Zinkmenge und somit auch der Oberflächen-
zinkgehalt der Opferanode auf einen in Fig. 4 darge-
stellten Bereich 22 eingestellt, so ist der Zinkgehalt der
Opferanode unter der Lötkehle 26 sehr gering, da in
diesem Bereich eine Zinkdiffusion sowohl in das Grund-
material 20 des Flachrohres als auch in den Lotwerk-
stoff der Lötkehle 26 eindiffundiert, wodurch die Zink-
konzentrationen der Opferanode unterhalb der Lötkehle
26 unter einen Wert von 0,5 Gew% Zink reduziert
wird. Dieser Massegehalt von max. 0,5% Zink bewirkt
noch keine wesentliche Absenkung der elektrochemi-
schen Spannung, so daß es zu keiner elektrochemischen
Korrosion der Opferanode 18 unterhalb der Lötkehle
26 kommt und die Lamellen dauerhaft mit dem Flach-
rohr verbunden bleiben. Die elektrochemisch wirksame
eigentliche Opferanode 18 ist dann nur zwischen den
einzelnen Lötkehlen 26 der Zickzacklamellen 6 auf der
Flachrohraußenfläche angeordnet und wirkt solange
schützend für das Flachrohrgrundmaterial 20, solange
noch der Zinkgehalt der Opferanode größer als 0,5 bis
0,7 Gew% ist. Bei einem weiteren Abbau der Opferano-
de durch Korrosion kann es wie bei einem ungeschütz-

ten Rohr zu Lochfraß im Grundmaterial 20 kommen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Opferanode 18
kann man durch Angleichen des elektrochemischen Po-
tential s der Opferanode 18 und der Zickzacklamelle 6
reduzieren. Eine Angleichung des elektrochemischen
Potentials in der Lamelle 6 kann analog zur Opferanode
18 durch Zufügen von Zink in den Grundwerkstoff der
Lamelle, den Lötwerkstoff der Lamelle oder in das
Grundmaterial und den Lötwerkstoff der Lamelle er-
reicht werden, mit dem Ziel, daß nach dem Lötvorgang
der Oberflächenzinkgehalt von Lamelle und Opferano-
de gleich sind.

Da die Opferanode 18 auch bei (zur Lamelle) angeglichenem Potential langfristig korrodiert und abgebaut
wird, kann eine weitere Verbesserung der Korrosions-
beständigkeit des Flachrohres 4 durch Einsatz einer
Longlife-Legierung als Grundmaterial 20 des Flachroh-
res 4 erreicht werden. Durch das Longlife-Material wird
einerseits die Lochfraßempfindlichkeit des Grundmate-
rials reduziert und andererseits durch Zugabe von Kup-
fer von 0,4 bis 0,55 Gew% das elektrochemische Poten-
tial des Grundmaterials angehoben, so daß nach voll-
ständigem Aufbrauchen der Opferanode 18 das Grund-
material 20 des Flachrohres 4 noch wesentlich edler als
das Lamellenmaterial der Zickzacklamelle 6 ist, das zum
Potentialausgleich mit der Opferanode des Flachrohres
mit einem Zinkgehalt von 0,7 bis 1,5% legiert ist. Bei
dieser Materialzusammensetzung kann im Flachrohr-
grundmaterial 20 erst Lochfraßkorrosion entstehen,
wenn zusätzlich zur Opferanode 18 das gesamte Lamel-
lenmaterial der Zickzacklamellen 6 aufgebraucht ist.

Aufgrund der sehr geringen Wandstärke w sowie
Dicke d des Flachrohres gem. Fig. 2 kann die zur Erzeu-
gung der Opferanode erforderliche Zinkschicht nicht
gleichzeitig mit dem Strangpressen sondern erst in ei-
nem nachfolgenden Arbeitsgang aufgebracht werden.
Hierfür wird derzeit das Zn-Arc-Spray-Verfahren ein-
gesetzt, bei dem Zink im Lichtbogen aufgeschmolzt und
mittels Überschallluftströmung auf das Flachrohr aufge-
sprüht wird. Da die einzelnen Zinktröpfchen bei einem
Sprühverfahren nicht beliebig im Durchmesser redu-
ziert werden können, und da weiterhin zur Erzielung
einer homogenen Zinkschicht ein maximaler Abstand
der Zinktröpfchen von 2 mm nicht überschritten wer-
den kann, stößt man beim Zn-Arc-Spray-Verfahren
trotz mehrjähriger Optimierung an eine Grenze für den
minimal möglichen Zinkauftrag, die bei den genannten
Forderungen an die Homogeni-
tät bei ca. 4 g/m² liegt. Außerdem entstehen beim Zn-
Arc-Spray-Verfahren zusätzlich Streuungen im Zink-
auftrag, die durch Schwankungen in der luftseitigen
Umströmung des Flachrohres entstehen, durch die die
Zinkpartikel auf das Flachrohr gesprüht werden. Durch
diese Schwankungen ist der Streubereich im Flächenge-
wicht für den Zinkauftrag sehr hoch. Neben der
Schwankung des Zinkflächengewichtes in g/m² wirken
sich jedoch besonders negativ lokal eng beieinander lie-
gende Schwankungen im Zinkoberflächengehalt aus,
wie sie durch Eindiffusion von einzelnen Zinktröpfchen
entstehen. In diesem Fall unterliegen die Bereiche mit
hoher Zinkoberflächenkonzentration einer sehr schnel-
len Anfangskorrosion, die erst dann aufhört, wenn sich
der Zinkgehalt der Oberfläche durch die Korrosion an-
geglichen hat.

Diese negativen Erscheinungen kann man dadurch
verhindern, indem man das Rohr nicht durch ein Sprüh-
verfahren sondern durch ein Tauchverfahren verzinkt.
In diesem Fall wird sichergestellt, daß die gesamte

Oberfläche des Flachrohres gleichmäßig benetzt wird und somit gleichmäßig mit der Zinkatbeize reagieren kann. Ein weiterer Vorteil der chemischen Verzinkung ist, daß wie in Fig. 7 dargestellt unabhängig von der Konzentration z der Zinkatbeize die Schichtdicke s der Zinkschicht stets einem einzigen Grenzwert zustrebt, der im Bereich von 0,5 bis 1,2 mm liegt. Wird nun die Verweilzeit d ausreichend lang bemessen, so spielen Streuungen in der Zinkatkonzentration, wie sie in realen Fertigungsprozessen entstehen können, keine Rolle, da sie am Grenzwert der Schichtdicke s der Zinkauflage keine wesentliche Veränderung hervorrufen. Dieser in sich stabile und gegen äußere Einflußparameter unkritische Verzinkungsprozeß spielt in der Massenproduktion eine entscheidende Rolle. Es ist dabei vorteilhaft, in der Großserie das Flachrohr 4 im Durchlaufverfahren gem. Fig. 6 zu verzinken. Hierzu wird das Flachrohr direkt nach dem Strangpressen auf einen Coil 30 aufgerollt. Die chemische Verzinkung kann dann gem. Fig. 6 unabhängig vom Strangpressen ablaufen. Dies hat den Vorteil, daß sowohl für das chemische Verzinken im Zinkatbad als auch für das Strangpressen die jeweils idealen Prozeßparameter eingestellt werden können. Gemäß Fig. 6 kann an sich gemäß üblichem Tauchverfahren das Flachrohr 4 nacheinander eine Vorreinigung 32, das Zinkatbad 34 und eine Spüleinrichtung 36 durchlaufen. Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des Zinkatbades kann dabei sogar auf die Vorreinigung 32 verzichtet werden, da das stranggepreßte Flachrohr nach dem Strangpressen noch eine ausreichende äußere Reinheit besitzt.

Bezugszeichenliste

- 2 Sammler
- 4 Flachrohre
- 5 Zwischensteg
- 6 Zickzacklamellen
- 8 Kältemiteleintritt
- 10 Eintrittssammler
- 12 Austrittssammler
- 14 Kältemittelaustritt
- 16 Flachseite
- 18 Opferanodenschicht
- 20 Rohrgrundmaterial
- 22 Bereich für den Zn Gehalt
- 24 Hartlot
- 26 Lötkehle
- 30 Coil
- 32 Vorreinigung
- 34 Zinkatbad
- 36 Spüleinrichtung

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Flachrohrwärmetauschern, insbesondere Verflüssigern oder Verdampfern, für Kraftfahrzeuge, bei dem der Flachrohrwärmetauscher zwischen Sammlern (2), bei denen mindestens der jeweilige Rohrboden aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, parallel zueinander angeordnete extrudierte Flachrohre (4) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung aufweist, zwischen denen Zickzacklamellen (6) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung eingeschachtelt sind, durch Aufbringen einer Zinkbeschichtung auf den extrudierten Flachrohren (4) und anschließendes Verlöten der mit der

Zinkbeschichtung versehenen Flachrohre (4) mit den Zickzacklamellen (6) und den Sammlern (2) in einem Hartlötvorgang, bei dem die Zinkbeschichtung aufgeschmolzen und unter Eindiffusion in die Oberfläche der Flachrohre (4) zu einer Opferanode (18) gewandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die extrudierten Flachrohre (4) in einem Zinkatbad (34) mit der Zinkbeschichtung versehen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flachrohr (4) nach dem Extrudieren direkt, d. h. ohne oberflächenspezifische Vorbehandlung, im Zinkatbad (34) behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsdauer höchstens 2 Minuten, vorzugsweise 30 bis 60 Sekunden, beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Zinkatbad (34) eine Zinkkonzentration von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 1 bis 1,2 Gew%, vorgesehen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink außer als Zinkat auch noch in komplexierter Form unter Verwendung eines Komplexbilders verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Cyanid und/oder Weinsäure vorgesehen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Cyanidgehalt, vorzugsweise Natriumcyanid, weniger als 2,5 Gew% beträgt, vorzugsweise 0,09 Gew%.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Weinsäure 2,5 bis 10 Gew% beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinkat aus Zinksulfat, Heptahydrat, gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetall Natrium verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Natrium 5 bis 15, vorzugsweise 9 bis 12, Gew% ausmacht.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Natrium als Natriumhydroxid, gegebenenfalls ergänzt durch weitere Natriumverbindungen, vorliegt, wobei vorzugsweise das Natriumhydroxid 10 bis 25 Gew% ausmacht.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Natriumverbindungen Natriumcarbonat, vorzugsweise mit weniger als 2,5 Gew%, und/oder Natriumcyanid, vorzugsweise mit weniger als 2,5 Gew%, vorgesehen sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfat zusätzlich Nickelsulfat vorgesehen ist, vorzugsweise jedoch mit weniger als 2,5 Gew%.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zinkatbad (34) mit einem pH-Wert von 10 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12, verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachrohre (4) aus der Aluminiumlegierung AA3102 extrudiert werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachrohre (4) aus einer sogenannten Longlife-Aluminiumlegierung

extrudiert werden, vorzugsweise mit folgenden Anteilen neben dem Basismetall Aluminium und Verunreinigungen von weniger als 0,1%:

maximal 0,15 Gew% Si;
 maximal 0,2 Gew% Fe; 5
 0,4 bis 0,55 Gew% Cu;
 0,1 bis 0,2 Gew% Mn;
 maximal 0,03 Gew% Mg;
 maximal 0,05 Gew% Cr;
 maximal 0,04 Gew% Zn; 10
 maximal 0,03 Gew% Ti.

18. Flachrohrwärmetauscher, insbesondere Verflüssiger oder Verdampfer, für Kraftfahrzeuge, bei dem der Flachrohrwärmetauscher zwischen Sammlern (2), bei denen mindestens der jeweilige Rohrboden aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, parallel zueinander angeordnete extrudierte Flachrohre (4) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung aufweist, zwischen denen Zickzacklamellen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung eingeschachtelt sind, mit einer Al-Zn-Legierung als Opferanode (18) in einer Oberflächenschicht der extrudierten Flachrohre (4) und mit Hartverlötung der mit der Opferanode (18) versehenen Flachrohre (4) mit den Zickzacklamellen (6) und den Sammlern (2), dadurch gekennzeichnet, daß der Zinkgehalt der Opferanode (18) 1 bis 3 g m⁻² beträgt. 15 20 25

19. Flachrohrwärmetauscher nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß an beliebiger Stelle der freien Oberfläche der Flachrohre (4) der Zinkgehalt der Opferanode (18) an deren Oberfläche von 0,7 bis 1,5 Gew% Zink beträgt. 30

20. Flachrohrwärmetauscher nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Basismaterial (20) der Flachrohre (4) aus einer Longlife-Aluminiumlegierung besteht, vorzugsweise mit folgenden Anteilen neben dem Basismetall Aluminium und Verunreinigungen von weniger als 0,1%:

maximal 0,15 Gew% Si; 40
 maximal 0,2 Gew% Fe;
 0,4 bis 0,55 Gew% Cu;
 0,1 bis 0,2 Gew% Mn;
 maximal 0,03 Gew% Mg;
 maximal 0,05 Gew% Cr; 45
 maximal 0,04 Gew% Zn;
 maximal 0,03 Gew% Ti.

21. Flachrohrwärmetauscher nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens der Oberflächengehalt der Zickzacklamellen (6) an Zink dem Oberflächengehalt an Zink der Opferanoden (18) entspricht, und zwar mit einer jeweiligen Schwankungsbreite von 0,7 bis 1,5 Gew% Zink. 50

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen 55

60

65

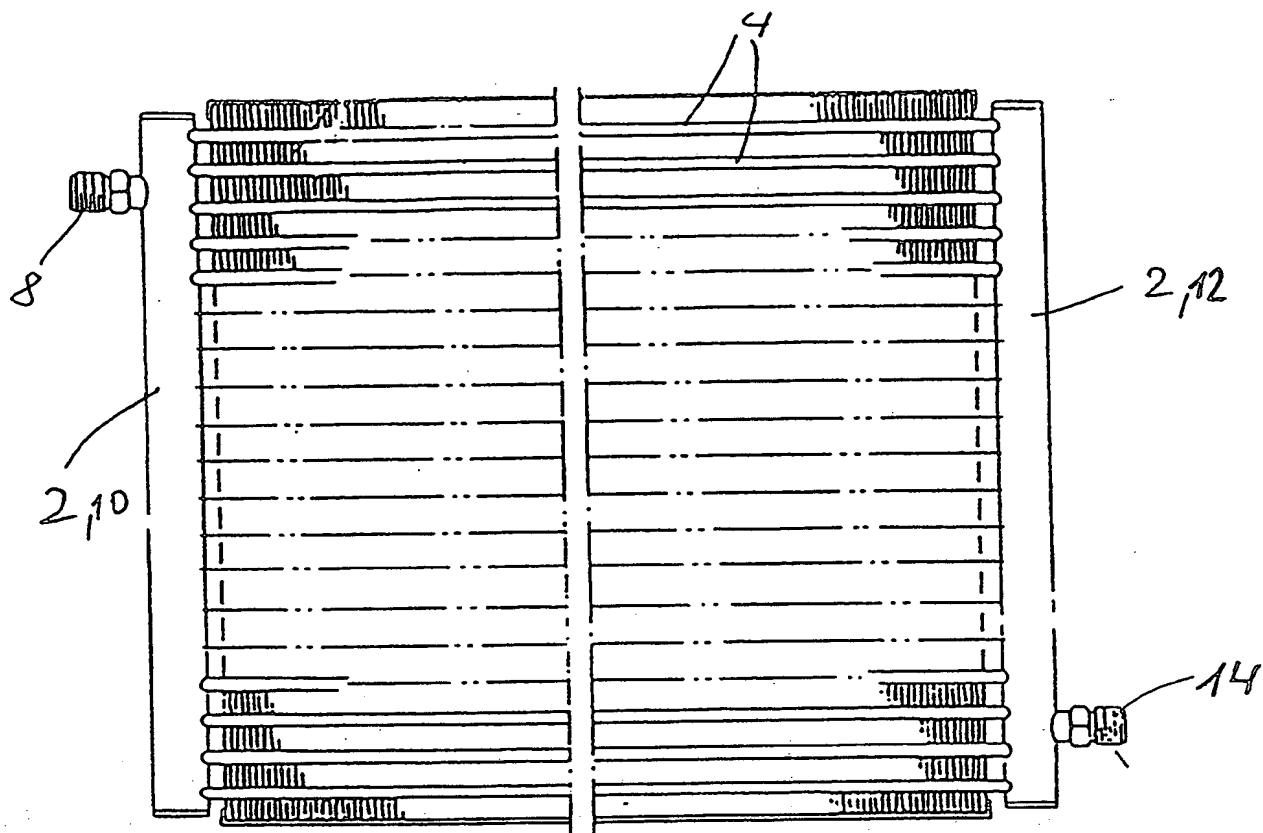


Fig 1

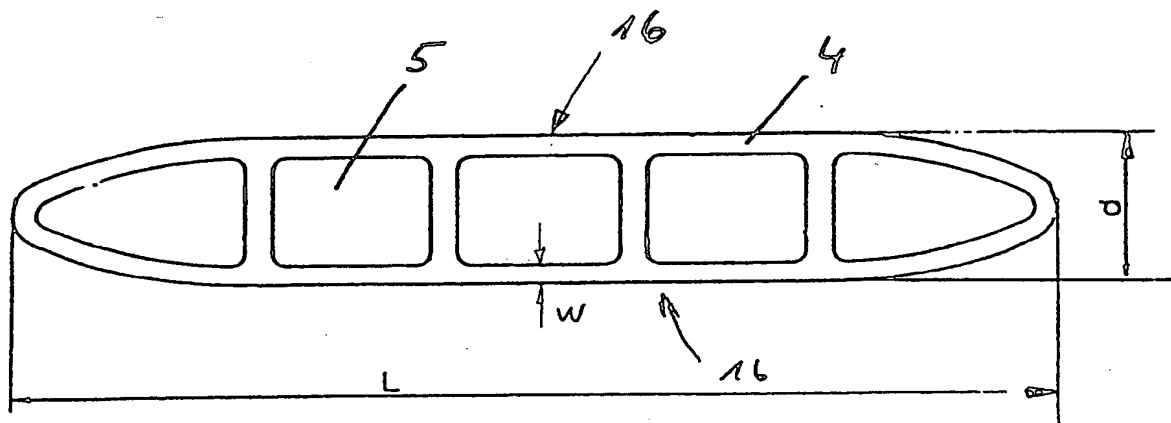


Fig. 2

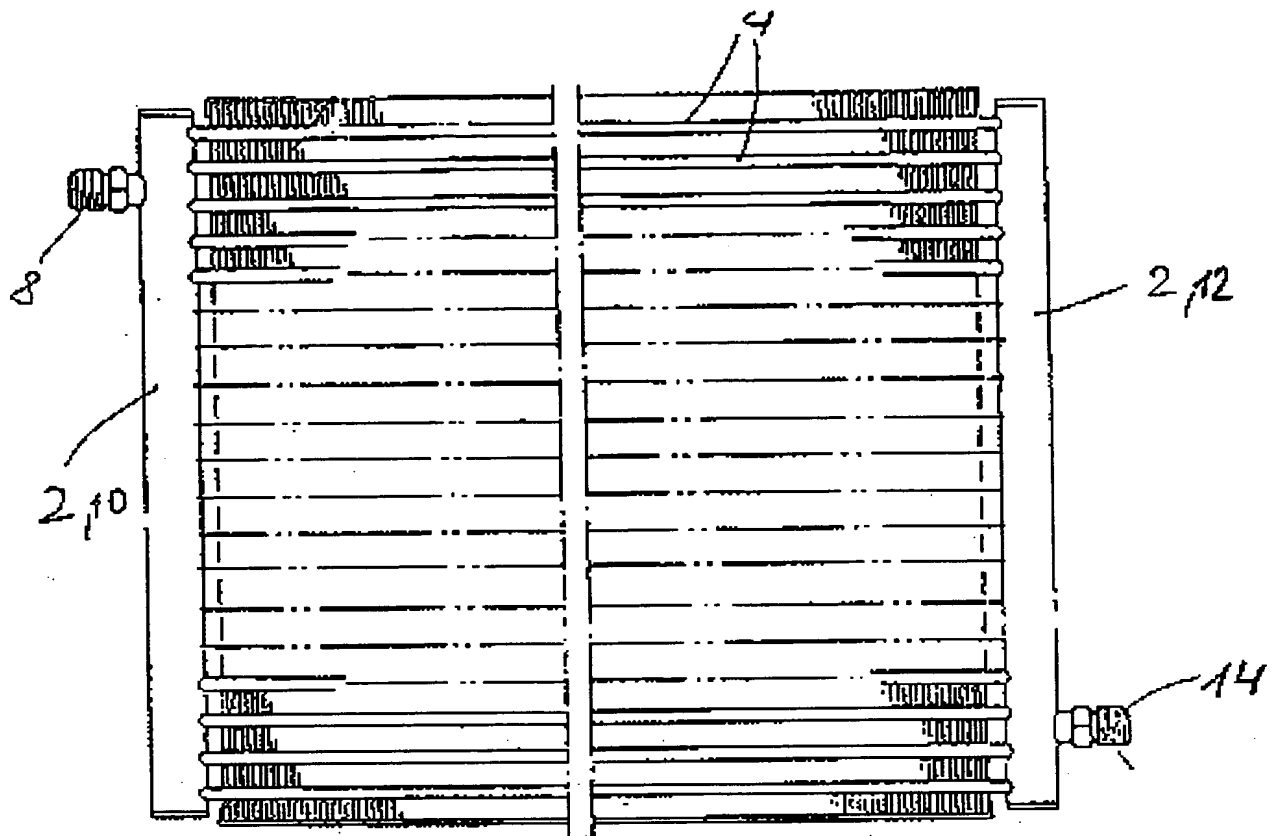


Fig. 1

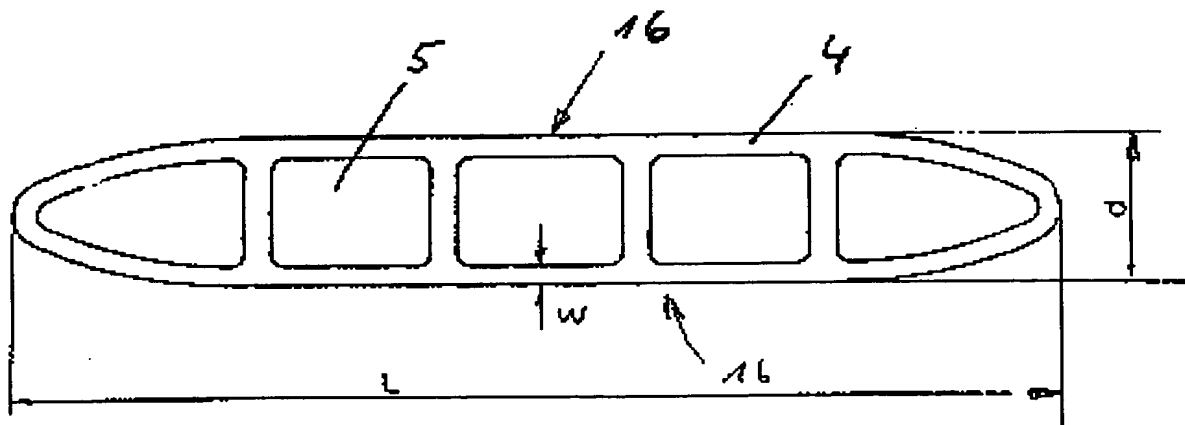


Fig. 2

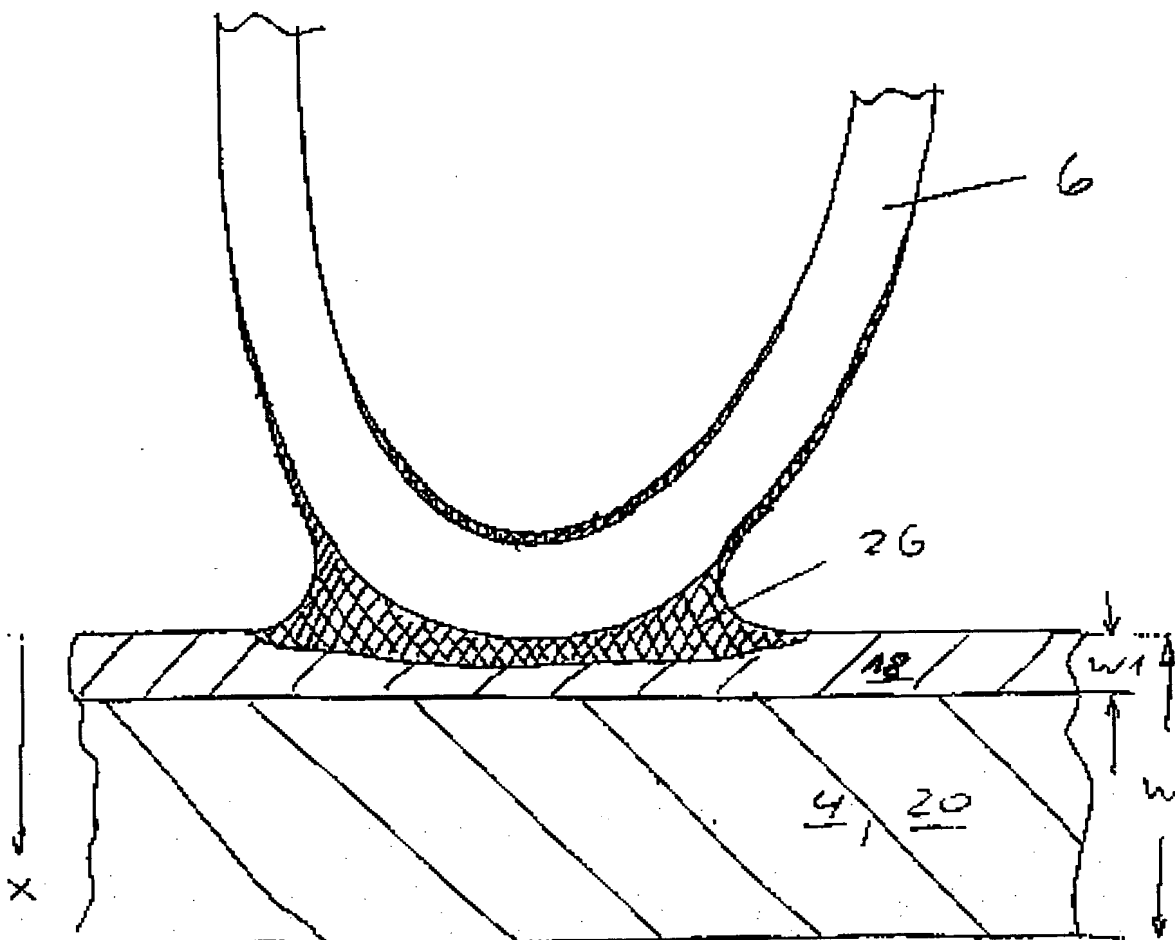


Fig. 3

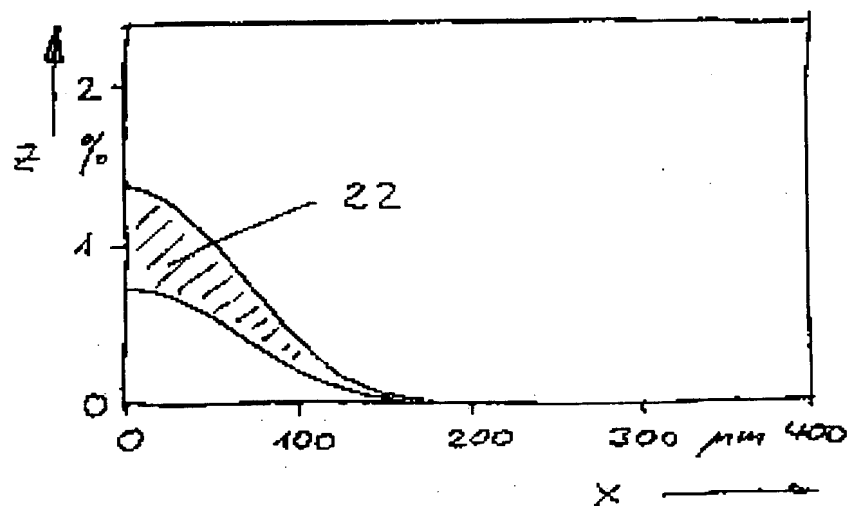


Fig. 4

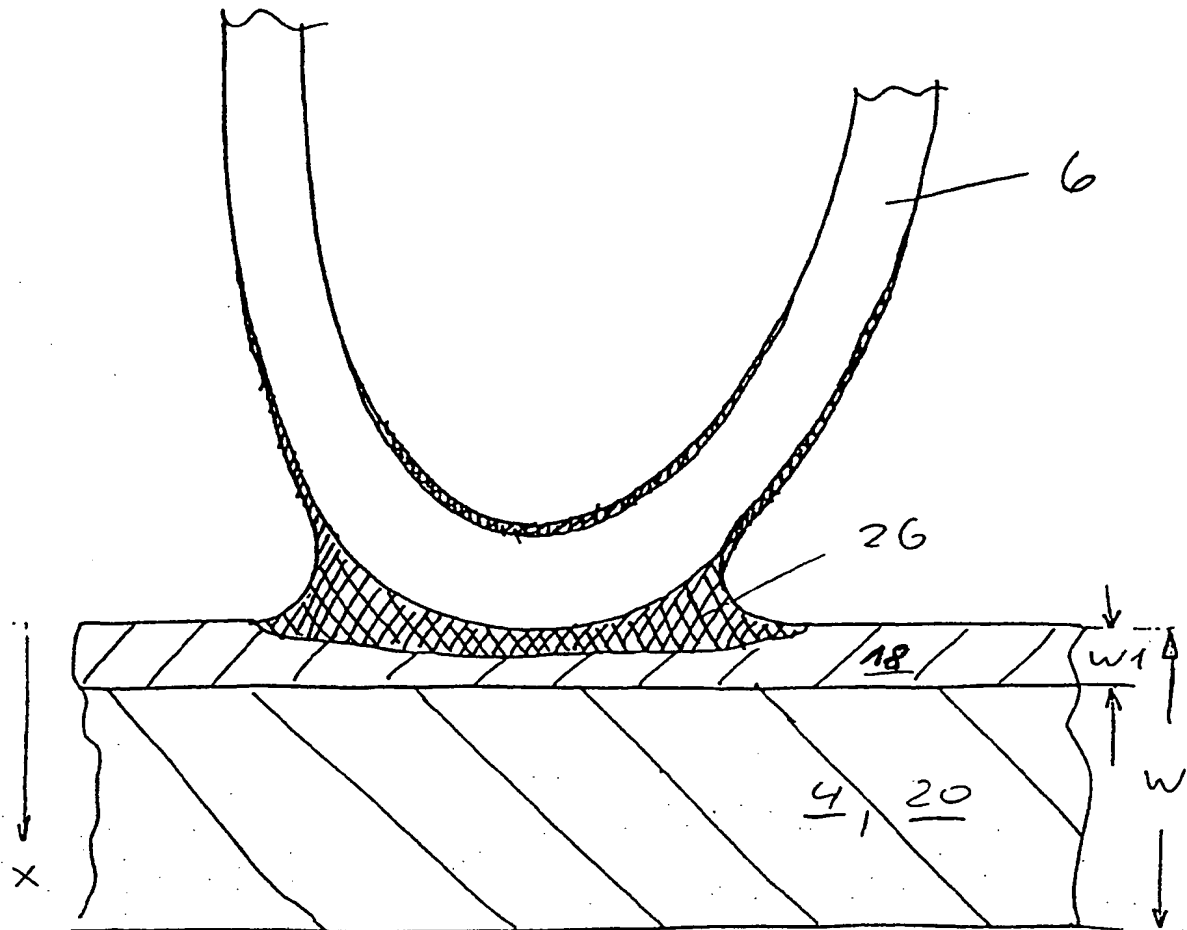


Fig. 3

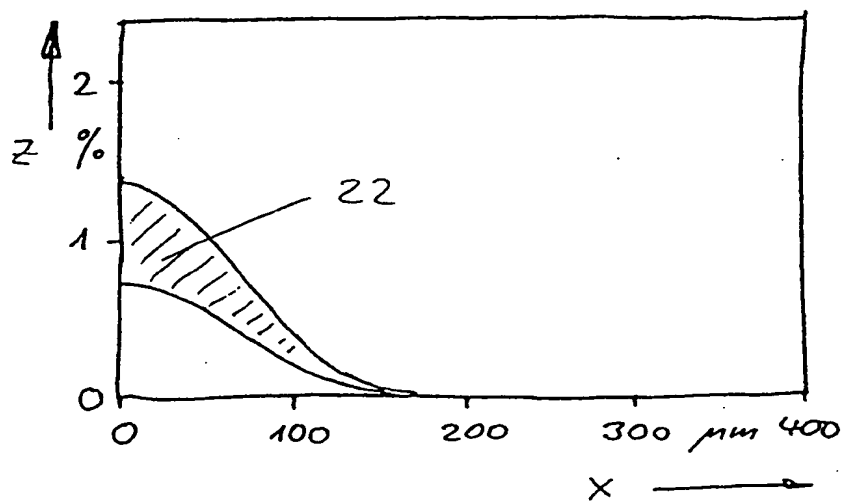


Fig. 4

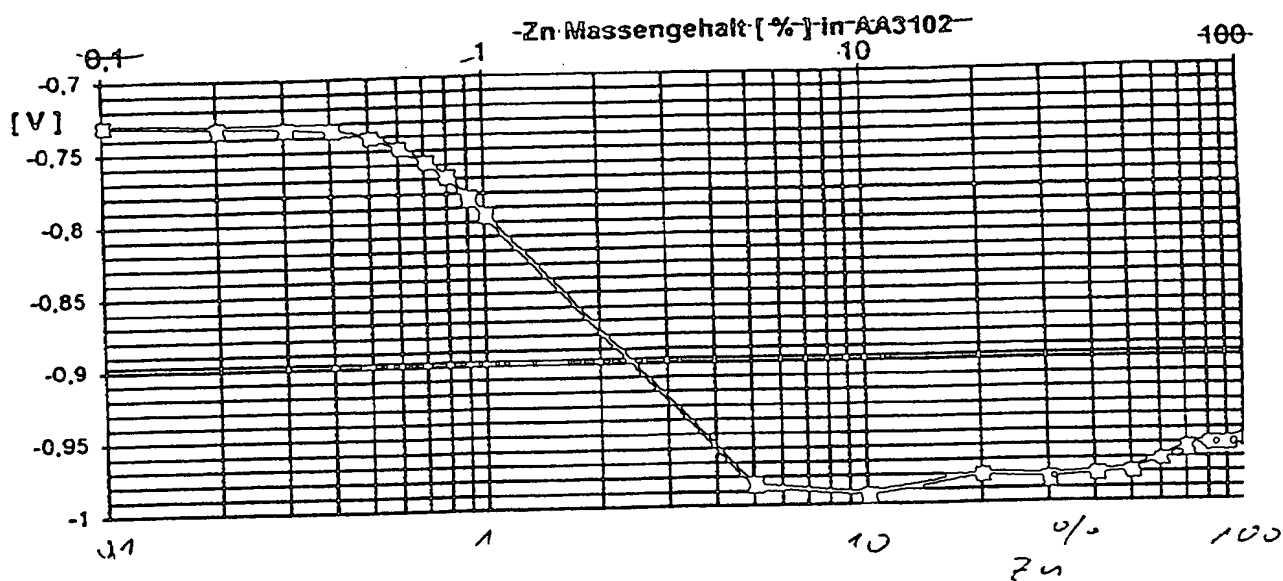


Fig. 5

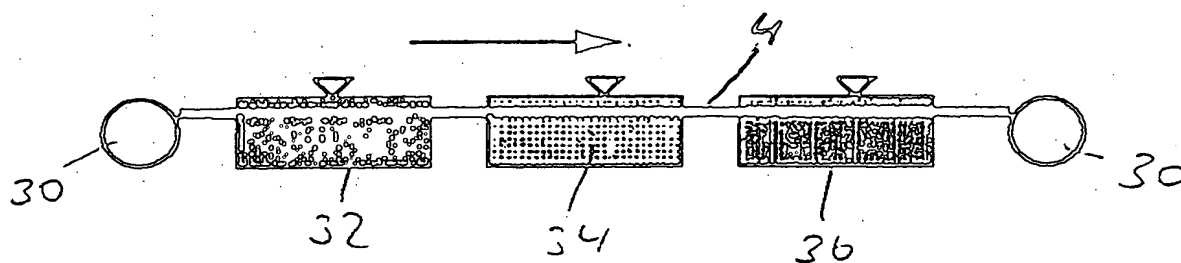


Fig. 6

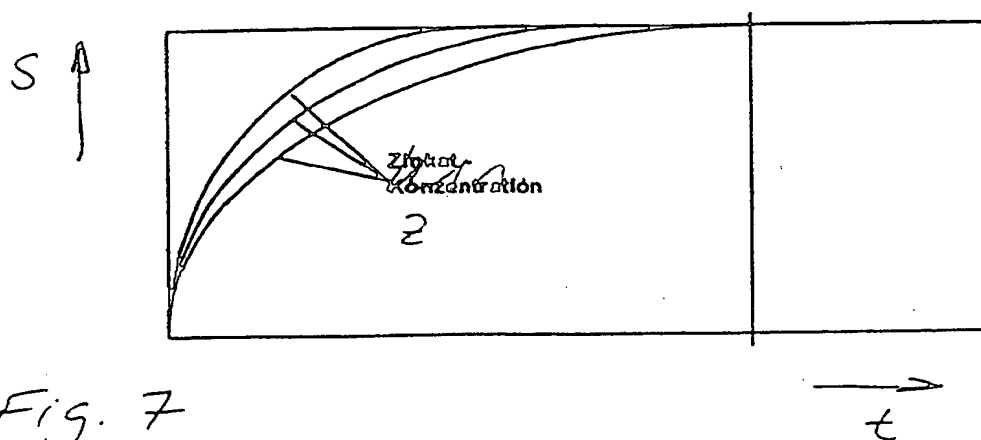


Fig. 7

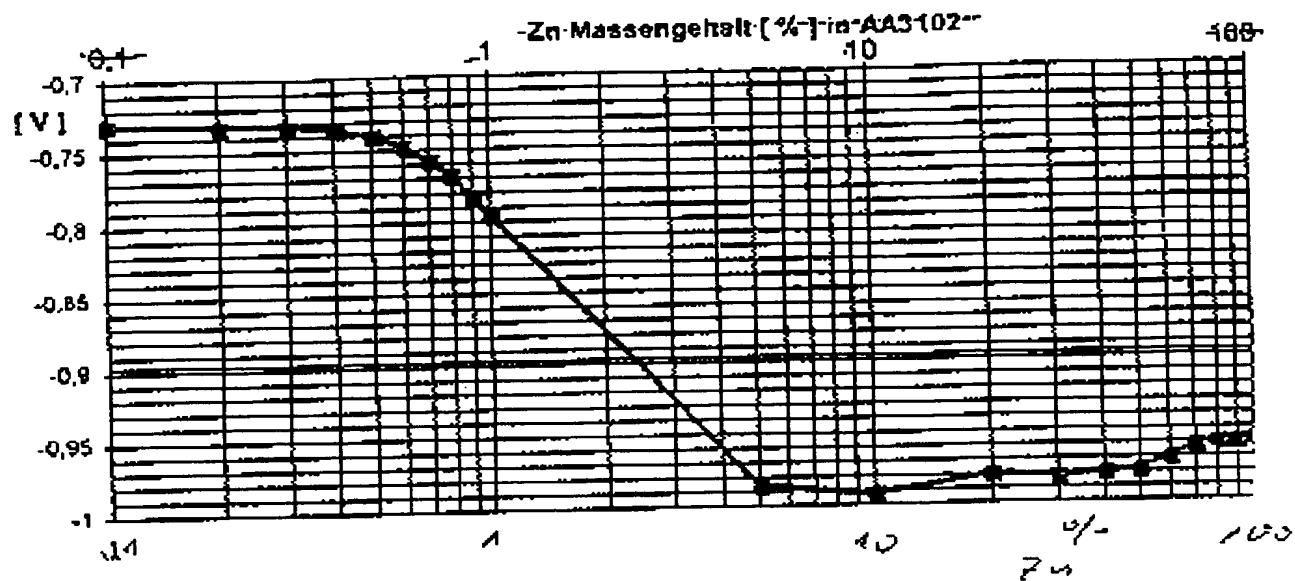


Fig. 5

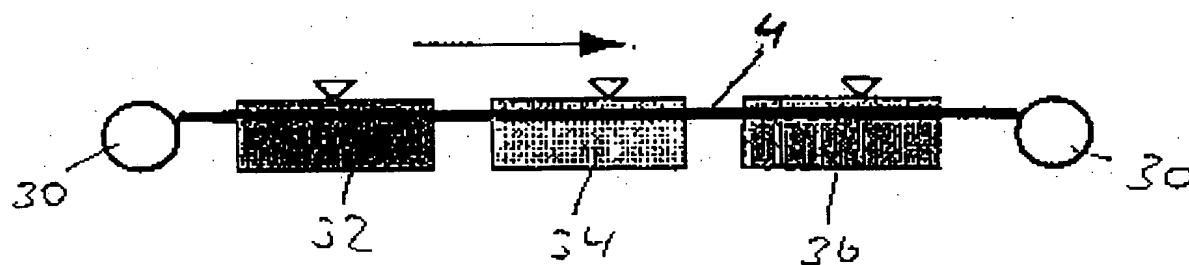


Fig. 6

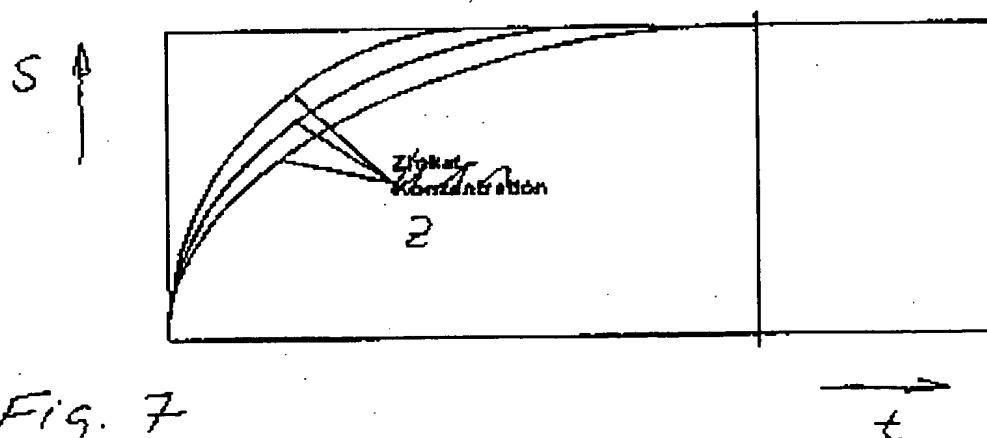


Fig. 7

This Page Blank (uspto)